This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

PUBLICATION

(51) IPC Code: C08G 73/10, G02F 1/00

(11) Publication No.: 10-0169910
(24) Publication Date: 13 October 1998
(21) Application No.: 10-1996-020080
(22) Application Date: 05 June 1996

(73) Patentee:

Electronics and Telecommunications Research Institute, Seung-tack Yang 161 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon

Korea Telecom, Jun Lee 100 Sejongno, Jongno-gu, Seoul

(72) Inventors:

Hyeng-jong Lee

Wooseung Apt. 101-304, Doryong-dong, Yuseong-gu, Daejeon

Myeong-hyeon Lee

Hanvit Apt. 120-1306, Eoeun-dong, Yuseong-gu, Daejeon

Seon-gyu Han

Crover Apt. 115-406, Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon

Yong-hyeop Won

Narae Apt. 109-506, Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

(54) Title of the Invention:

Nonlinear optical polyimide, preparation method therefor, and waveguide type photodiode using the nonlinear optical polyimide

Abstract:

Provided are a nonlinear optical polyimide represented by the formula (1) or (2), a preparation method therefor, and a waveguide type photodiode including a core layer made of the nonlinear optical polyimide represented by the formula (1) or (2). In the formulae (1) and (2), n is a length of a flexible group selected from the natural numbers of 2 to 10; X is $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_2$, CO, SO_2 , CO, or CO, or CO, or CO, is an electron donor group selected from CO, CO, and alkylamine (N-R₁, wherein R₁ is an alkyl group of CO₁-C₆); B is a bridging group selected from a bond, CO₁-CH₁, CO₂, or CO₂, and CO₃ is an alkyl group of CO₄-C₆); and CO₅ is an alkyl group of CO₆-CO, is an alkyl group of CO₆-CO, is an alkyl group of CO₁-CO, is and CO₂-CO, is an alkyl group of CO₁-CO, is a gro

号0169910

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶		(45) 공고일자	1999-109월 20일
COBG 73/10		(11) 등록번호	气0169910
G02F 1/00		(24) 등록일자	1998년 10월 13일
(21) 출원번호	馬1996-020080	(65) 공개번호	특1998-002108
_(22) 출원일자	1996년06월05일	(43) 공개일자	1998년 03월 30일
(73) 특허권자	한국전자통신연구소 양승	EH .	
	대전광역시 유성구 가정동 1	161번지한국전기통신공사	이준
(72) 발명자	서울특별시 종로구 세종로 1 이형종	100번지	
	대전광역시 유성구 도룡동 ⁹ 이명현	우성아파트 101-304	
	대전광역시 유성구 어은동 한선규	한빛아파트 120-1306	
	대전광역시 서구 문산동 크 원용협	로바아파트 115-406	
(74) 대리인	대전광역시 유성구 전민동 l 김영길, 원혜중, 김명섭	나래아파트 109-506	
_			

(54) 비선형 광학 폴리이미드, 그의 제조방법 및 전기한 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 광도파로형 광소자

200

AND:

2ē2

본 발명은 하기 일반식 (1)및 (2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드, 그의제조방법 및 하기 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 코어춍으로서 사용한 광도파로형 광소자에 관한 것이다.

상기 식에서,n은 유변기의 길이로서, 2대지 10의 자연수이고;X는 C(CF_e)₂, C(CH_e)₂, Si(CH_e)₂, CO, SO₂, O 및 SOI고;0는 전자주게기로, O, MH및 알킬이만(N-R_e, 이때 R_e은 CH지 Ce의 알킬기)이고;8는 연결기로 아무것도 없거나, CH=CH, N=N, C=COI고;A는 전자받게기로, NO₂, 트리시아노에틸렌, CN, SO₂R_e(이때,R₂는 CHTA Ce의 알킬기)이고; 및, Y는 C(CF_e)₂, C(CH_e)₂, Si(CH_e)₂, CO, SO₂, O및 SOICE.

BAN

[발명의 명칭]

비선형 광항 폴리이미드, 그의 제조방법 및 전기한 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 광도파로형 광소자 [발명의 상세한 설명]

본 발명은 비선형 광항 폴리미미드, 그의 제조방법 및 전기한 비선형 광항 폴리미미드를 사용한 광도따로 형 광소자에 관한 것이다. 좀더 구체적으로 본 발명은 흑쇄(side-chain)비선형 광학 방향즉(aromatic)뜰 리이미드, 그의 제조방법, 및 전기한 비선형 광학 폴리미미드를 사용하여 고속 광변조기, 광스위치, 미차 조화파 발생기 편광 필터 및 파장 필터 등과 같은 광소자를 제조하는 것에 관한 것이다.

최근, 정보통신분야에서 광대역, 고속 및 고집적화 등에 대한 요구가 증대되고 있으나, 이에대한 순수 전 자회로와 전송시스템의 한계 때문에 정보통신기술에서 광의 역할이 점차 증가하고 있는 추세에 있다. 이 와관련하여 장거리 전송용 광섬유를 시작하여, 광변조기, 광스위치 등이 바른 속도로 개발되고 있다. 현 재까지, 이러한 광소자의 재료물질로서 반도체 재료인 GaAs 및 무기, 유기물 모두가 연구되어 왔다. 이중에서도, 유기 광전자 고분자물질은 광-전자 메카니즘의 고유한 차이(강자성 결정인 무기물은 이들의 광-전자반응이 이온치환에 좌우되는 반면에, 유기 광전자 재료는 광-전자반응이 개개 구조의 전자구조의 변화에서 기민한다)대문에, 유기 광전자 고분자물질은 리를 니오베이트(LiNb03)와 반도체 물질에 비하며, 교환(switching)속도가 매우 빠르고(50 picosec vs. 2 nanosec), 광대역 쪽이 아주높다(1000년2)는 장점을 지니고 있다. 또한 유기 광전자 고분자물질은 가공성이 우수하기 때문에, 다양한 공소자, 예를 들면, 직 선 광도파로 배선, 위상 변조기, 마하-젠다(Mach-Zehnder)간섭계, 빔 스프리터(beam splitter), 방향성 결합기(directional coupler) X-스위치 (X-switch)등에의 집적화가 매우 용이하여 차세대 정보 통신에 필 요한 광소자에 매우 유리하다는 장점을 지지고 있다.

이러한 유기 고분자물질로 제조된 광소자의 실용화를 위하여 해결되어야 할 과제는 큰 전기광학계수, 낮은 광전송손실, 및 열적안정성을 를 수 있다.

상기한 유기 광전자 고분자물질 중에서도, 광전자 유기물을 고분자의 주쇄에 유연기를 이용하여 공유결합 시킨 축쇄 고분자는 매우 흥미로운 광학특성을 나타내는 새로운 종류의 유기물질이다.

현재까지 개발된 마크릴레이트계 촉쇄 비선형 광항 고분자는 큰 전기광학계수와 우수한 필름 특성으로 인 하며 낮은 광전송손실을 나타내지만, 이를 고분자의 유리전이온도(glass transition temperature)가 150 ℃미하로 소자 제작시 요구되는 열적안전성이 떨머진다는 단점을 지니고 있었다.

상기한 열적 안정성을 개선하기 위하며, 최근에는 유리전이온도가 200c이상인 폴리이미드계 비선형 광학 고분자가 개발되었다. 이러한 폴리이미드계 측쇄 비선형 광학 고분자의 제조방법은 크게 3가지로 구분된 다.

첫째는, 비선형 광학 크로모포(chromophore)가 공유결합된 방향즉디마민(diamine) 모노머를 합성한 다음, 이를 방향즉 디언하이드라이드(dianhydride)와 중합하여 흑쇄 비선형 광학 폴리이미드를 얻는 방법이다. 두 번째는, 비선형 광학 크로모포가 공유결합된 방향즉 디언하이드라이드를 합성한 다음, 이를 방향즉 디 아민과 중합하여 흑쇄 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 방법이다.

그러나, 이들 방법은 크로모포 함량 조절의 용이성은 있으나, 크로모포가 공유결합된 모노머의 합성이 난해하고, 미미드화 반응 중에 열에 약한 크로모포의 손상이 일어난다는 단점을 지니고 있었다.

한편, 세 번째 방법은, 페놀릭 하이드록시(phenolic hydroxy)기를 가진 디아민 모노머와 방향족 디언하이 드라이드를 먼저 중합하여 폴리머 주쇄에 페놀릭 하이드록시기를 가진 폴리이미드를 합성한 다음, 이를 크로모포 분자와 폴리머 반응을 통하여 폴리이미드 주쇄에 공유결합시키는 방법이다.

상기한 방법은 합성의 용이성과 다양한 크로모포의 도입이 가능하다는 점에서 커다란 장점을 지나고 있으나, 일반적으로 페놀릭 하이드록시기를 지닌 디어만은 국소수를 제외하고는 대기 중에서 매우 불안정하기 때문에, 쉽게 산화되어 모노머로서의 사용이 불가능하다는 결정적인 문제점을 지나고 있었다.

결국, 본 발명은 상기한 증래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출한 것으로, 본 발명의 주된 목적은 다양한 크로모포를 도입할 수 있고, 열적으로 매우 안정하면서, 가공성과 필름특성 및 박막특성이 우수한동시에, 큰 전기광하계수를 지닌 신규한 비선형 광학 폴리이미드를 제공함에 있다.

본 발명의 다른 목적은 증래기술에서와 같은 디아민 산화가능성을 완전히 배제하면서, 합성의 용이성 및 다양한 크로모포의 도입 가능성 등과 같은 장점을 그대로 유지할 수 있는 비선형 광항 폴리이미드의 제조 방법을 제공함에 있다.

본 발명의 또다른 목적은 상기한 본 발명의 비선형 광학 폴리이미드를 채용함으로써, 낮은 구동전압에서 도 구동가능하고, 광전손 손실이 매우 낮은 신뢰성이 우수한 광도파로형 광소자를 제공함에 있다.

상기한 본 발명의 목적은 다양한 페놀릭 하이드록시기를 지닌 디아만 디하이드로클로라이드염을 모노대로 사용합으로써 달성될 수 있다.

상기한 본 발명의 목적을 달성하는, 본 발명의 일면에 따른 방향족 폴리이미드계 측쇄 비선형 광학 폴리 머는, 하기 일반식(1)로 표시된다.

亚野科 1

상기 식에서, n은 유연기의 릴이로서, 2 내지 10의 자연수이고; X는 C(CF₆)₂, C(CH₆)₂, C0, S0₂, 0 및 S0I 고; C는 전자주게기(electron donor group)로, 0, MI 및 알릴마민(N-R₁, 이때 R₁은 C, 내지 C의 알릴기)이고 ; B는 연결기(bridging group)로 마무것도 없거나, CH=CH, N=N, C=COI고; 및, A는 전자받게기(electron acceptor group)로, NO₂, 트리시 마노에틸렌(tricyanoethylene), CN, SO₂R(이때, R₂는 C, 내지 C의 알릴기)이다.

또한, 본 발명의 또 다른 일면에 따른 방향족 똩리이미드계 촉쇄 비선형 광학 쫄리머는, 하기 일반식(2)로 표시된다.

과학식 2

상기식에서, n, X, D, B 및 A는 상기 기재와 동일하고; 및, Y는 C(CF,)₂, C(CH,)₂, Si(CH,)₂, CO, SO₂, O 및 SOLEE.

상기 일반식(1) 및 (2)로 표시되는 본 발명의 비선형 광학 폴리미미드는, 유리전미돈도가 200℃이상으로 열적으로 매우 안정하며, 우수한 가공성과 필름 특성 및 매우 큰 전기광학계수를 지니며, 특히, 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리미미드는 단위 모노매당 2개의 크로모포를 함유하기 때문에, 더욱 향상된 전기광학계수를 지녀, 신뢰도가 보다 우수한 광전자소자를 제조하는데 효과적으로 사용될 수 있다.

한편, 본 발명의 일면에 [다른 상기 일반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드의 제조방법은, 방향죽 디언하이드라이드 유도체와 디아미노 페놀 디하이드로클로라이드(diamino phenol dihydrochloride)화합물 을 열축중합반응시켜 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조하는 단계와, 상기한 페놀릭 하이드 록시기를 지닌 폴리이미드의 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함한다.

또한 본 발명의 다른 일면에 따른 상기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드의 제조방법은, 방향족 디언하이드라이드 유도체와 디아미노 디페놀 디하이드로클로라이드(diamino diphenol dihydrochloride)유도체를 열축중합반응시켜 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조하는 단계와, 상기한 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리이미드의 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함한다.

[반응도식 1]

이중에서, 상기 일반식(1)로 표시되는 본 발명의 방향족 플리이미드계 촉쇄 비선형 광학 폴리머의 제조방 법의 일례를 상술하면 다음과 같다. 먼저, 다양한 치환기를 지닌 방향족 디언하이드라이드 유도체와 디아 미노 페뇰 디하이드로클로라이드엄을 유기용매의 존재하에서 150~180~C의 고온에서 중합반응 및 이미드화 반응을 동시에 일어나게 하여 페뇰릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조한다. 다음에 이 폴리머와 4~(하미드록시 알립아미노)~4'-니트로 스틸벤 등과 같은 다양한 비선형 광학 크로모포 화합물과 트리페닐 포스핀을 THT나 NMP(N-메틸피롤리디논) 등의 유기용매에 용해시킨후, 이 용액에 THF 등의 유기용매에 묽 힌 디메틸 아조디카르복실레이트 (diethyl azodicarboxylate)를 서서히 적하하며 미즈노부반응에 의해 상 기한 폴리머 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시킴으로써, 본 발명의 비선형 광학 폴리이미드를 얻는

상기한 일반식(1)로 표시되는 본 발명의 비선형 광학 폴리미미드의 제조과정을 하기 반응도식(+)에 예시 적으로 나타내었다.

한편, 상기 일반식(2)로 표시되는 본 발명의 방향즉 폴리이미드계측쇄 비선형 광학 폴리머의 제조방법의 일례를 상술하면 다음과 같다. 먼저, 옥시 디아미노 디페닐 디하이드로클로라이드염과 같이 단위 모노머 당 2개의 하이드록시를 지닌 다양한 치환기를 갖는 디아미노 디페놀 디하이드로 클로라이드 유도체와 다 양한 치환기를 지닌 방향즉 디언하이드라이드 유도체를 유기용매의 존재하에서 150~180°C의 고온에서 중 합반응 및 이미드화반응을 동시에 일어나게 하여 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조한 다. 그후, 이 폴리머와 2mol의 4-(하이드록시 알킬아미노)-4'-니트로스틸벤과 같은 다양한 비선형 광학 클로모포 화합물 및 트리페닐 포스핀을 THFL NMP 등의 유기용매에 용해시킨 후, 이 용액에 THF 등의 유 기용매에 묽힌 디에틸 아조디카르복실레이트를 서서히 적하하여 미즈노부반응에 의해 상기한 폴리머 주쇄 에 크로모포 화합물을 공유결합시킴으로써, 본 발명의 비선형 광학 폴리이미드를 얻는다.

상기 일반식(2)로 표시되는 본 발명의 비선형 광학 폴리미미드의 제조과정을 하기 반용도식(Ⅱ)에 예시적으로 나타내었다.

아울러, 상기한 목적을 달성하는 본 발명의 일면에 [다른 광도파로형 광소자는, 실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 형성된 하부 클래딩(cladding)총과, 상기한 하부 클래딩총 상에 형성 된 코머(core)총과, 상기한 코머총 상에 형성된 상부 클래딩총과, 상기한 상부 클래딩총 상에 형성된 상 부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코머총으로는 상기 일반식(I)로 표시도는 비선 형 광학 폴리미미드를 사용한 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 또 다른 일면에 따른 광도파로형 광소자는, 실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 형성된 하부 클래딩층과, 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코머총과, 상기한 코머총 상 에 형성된 상부 클래딩층과, 상기한 상부 클래딩층 상에 형성된 상부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자 에 있어서, 상기한 코머층으로는 상기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 플리이미드를 사용한 것을 특징 으로 한다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하고자 한다. 이틀 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 주어진 것으로, 본 발명의 범위가 이틀 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속한 기술분이의 당업자에게 있어서 자명할 것이다.

[실시예 1]

방향족 디언하이드라이드 유도체와 디아미노페놀 디하이드로클로라이드염과의 중합예

(가) 4,4'-(헥사플루오로이소프로띨리덴)디프탈릭 언하이드라이드(6FDA)와 2,4-디아미노페뇰 디하이드로 클로라이드(DAP)와의 중합

50mL 3구 플라스크에 1.33g(6.75mmole)의 2,4-디아미노페놀 디하아드로볼로라이드와 3.0g(6.75mmole)의 4,4-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭 연하이드라이드를 넣고, 전체 농도가 20wt%가 되도록 80:20(v/v)의 N-메틸피롤리디논(NMP)과 디클로로벤젠을 주사기를 통해 가하였다. 딘-스타크 트램(Dean-Stark trap)을 사용하여 반응 중에 생성되는 물을 제거하면서, 반응온도를 175°C로 올리고 질소를 계속 끌려주었다. 이후, 점도변화를 관찰하면서 약 3~4시간 동안 반응시킨 후, 온도를 내리고 34ml의 NMP를 참가하였다. 과량의 메탄을 반응 혼합물을 천천히 참전시킨 후, 얼머진 고분자를 여과하고 속실렛 추출기(Soxiet's extractor)로 24시간동안 세척해주었다. 그후, 100°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하여 poly(6FDA-DAP)를 수득하였다. 수득한 생성물에 대하며 MMR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기에 나타

내었다.

 $^{1}\text{H-NMR}(DMSQ_{a^{-}e})$: 6 : 7.07(d, 1H) 7.32(s, 1H), 7.36(d, 1H), 7.72(d of d, 2H), 7.89(d, 2H), 8.11(d, 2H), 10.26(s, 1H)

(나) 3,3',4,4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드(ODPA)와 2,4-디아미노페뉼 디하이드로클로라이드(DAP)와의 중합

50ml의 3구 플라스틱에 1.18g(6.0mmole)의 2.4-디아미노페뇰 디하이드로클로라이드와 1.86g(6.0mmole)의 3.3 '.4.4' -옥시디프탈릭 언하이드라이드를 넣고, 전체 농도가 20wtX가 되게 80:20(v/v)의 N-메틸피톨리디논(NMP)과 디클로로벤젠을 주사기를 통해 가하였다. 단-스타크 트랩을 이용하며 반응 중에 생성되는 불을 제거하면서, 반응온도를 175°C로 올리고 질소를 계속 출려주었다. 이후, 점도변화를 관찰하면서, 약 3~4 시간동안 반응시킨 후, 온도를 내리고 34m의 NMP를 첨가하였다. 과량의 메탄율에 반응 혼합물을 천천히 첨전시킨 다음, 얻어진 고분자를 여과하고, 속실렛 추출기로 24시간 동안 세척하여 주었다. 그후, 100°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하여 poly(ODPA-DAP)를 수독하였다. 수독한 생성물에 대하여 NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기에 나타내었다.

 1 H-NMP(DMSO_d- $_{6}$): 8 : 7.16(d, 1H) 7.43(s, 1H), 7.44(d, 1H), 7.66(d of d, 2H), 7.71(d, 2H), 8.10(d, 2H), 10.36(s, 1H)

[실시예 2]

방향족 디언하이드라이드 유도체와 디아미노 디페놀 디하이드로콜로라이드염 유도체와의 중합예

(가) 4,4'-(헥사플루오로미소프로필리덴)디프탈릭 언하이드라이드와 3,3'-디아미노-4,4'-옥시디페놀 디하이드로클로라이드와의 중합

디아민염으로 2,4-디아미노페뇰 디하이드로클로라이드 대신에 3,3'-디아미노-4,4'-옥시디페뇰 디하이드로 클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 (가)와 동일하게 실시하였다.

(나) 3,3',4,4'-옥시디프탈릭 연하이드라이드(ODPA)와 3,3'-디아미노-4,4'-옥사디페놀 디하이드로클로라이드와의 중합

디아민염으로 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드 대신에 3,3'-디아미노-4,4'-옥시디페놀 디하이드로 클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 (나)와 동일하게 실시하였다.

[실시예 3]

페톨릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드에 크로모포를 미즈노부 반응에 의해 공유결합시켜 폴리이미드계 축쇄 비선형 광학 폴리머를 제조한 제조예

(가) poly(6FDA-DAP)와 디스퍼스 레드1(DR 1)과의 공유결합

50mL 3구 플라스크에 시판되는 비선형 광학 크로모포인 0.67g(2.12mmole)의 디스퍼스 레드 1(disperse red 1)과 0.61g(2.33mmole)의 트리 페닐 포스핀과, 상기 실시예 1의 (가)에서 수독한 poly(6FDA-DAP) 1g(1.92mmole)을 넣고, 35mL의 THF 용매로 완전히 용해시켰다. 5분 후에 이 반응용기에, 소니의 THF에 0.41g(2.33mmole)의 디에틸 아조디카르복실레이트를 녹인 용액을 천천히 적하하였다. 적하가 진행됨에 따라, 반응 혼합물이 점차로 고체화되었다. 이 반응 혼합물을 상온에서 3시간 동안 교반하여 다시 투명한 용액으로 만들었다. 상온에서 23시간 동안 더 교반시킨후, 반응 혼합물을 20-18산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄을 내에서 서서히 참전시켰다. 얻어진 플리머를 다시 THF에 용해시킨 후, 재차 20-18산 10mL가 참가된 250mL의 메탄을 중에서 서서히 참전시켰다. 얻어진 플리머를 다시 THF에 용해시킨 후, 재차 20-18산 10mL가 참가된 250mL의 메탄을 중에서 서서히 참전시켰다. 얻어진 플리머를 여과한 후, 속실렛 추출기로 24시간 동안 세척한 후, 100°C의 진공오브에서 24시간 동안 건조시켜, 본 발명의 비선형 광학 플리머인 poly(6FDA-DAP-DR1)을 수독하였다. 수독한 생성물에 대하여 NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기에 나타내었다.

¹H-NMR(DMSQ₄₋₆): δ : 0.91(3H) 3.30(2H), 3.78(2H), 4.37(2H), 6.76(2H), 7.45(1H), 7.61(3H), 7.75(2H) 7.89(4H), 8.16(2H), 8.32(2H)

(나) poly(ODPA-DAP)와 디스퍼스 레드 1(OR1)과의 공유결합

50mL 3구 플라스크에 0.44g(1.38mmole)의 디스퍼스 레드 1과 0.73g (2.76mmole)의 트리페널 포스핀과, 상기 설시예 1의 (나)에서 수독한 poly(ODPA-DAP)를 넣고, 20mL의 NMP 용매로 완전히 용해시켰다. 5분 후에, 이 반응용기에 2mL의 NMP에 0.48g(2.76mmole)의 디에틸 아조디카르복실레이트를 녹인 용액을 천천히 적하시켰다. 적하가 진행됨에 [나라, 반응 혼합물이 점차로 고체화되었다. 이 반응 혼합물을 50°C에서 3시간 동안 교반하여 다시 투명한 용액으로 만들었다. 50°C에서 23시간 동안 더 교반한 후, 반응 혼합물을 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄을 중에서 서서히 첨전시켰다. 얻어진 폴리머를 다시 NMP에 용해시킨후, 재차 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄을 중에서 서서히 첨전시켰다. 얻어진 폴리머를 다시 NMP에 용해시킨후, 재차 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄을 중에서 서서히 첨전시켰다. 얻어진 폴리머를 다시 NMP에 용해시킨후, 재차 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄을 중에서 서서히 첨전시켰다. 얻어진 폴리머를 다시 NMP에 용해시킨후, 재차 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄을 중에서 서서히 첨전시켰다. 얻어진 폴리머를 여과한 후, 속실렛 추출기로 24시간 동안 세척시킨후, 100°C의 진공오본에서 24시간 동안 건조하여 본 발명의 비선형 광학 폴리머인 poly(ODPA-DAP-DRI)을 수독하였다. 수독한 생성물에 대하여 NMR 분석을 수행하였으며 그 결과를 하기에 LEFLH였다.

 1 H-NMR(DMSQ $_{C_6}$): &: 1.03(3H), 3.30(2H), 3.79(2H), 4.34(2H), 6.76(2H), 7.40(7H), 7.61(4H), 7.91(3H), 8.06(2H), 8.32(2H)

(Ch) poly(6FDA-DAP)와 4-(N-메틸-2-하이드록시에틸아미노)-4'-니트로 스틸벤(DANS)과의 공유결합

50mL 3구 플라스크에 비선형 광학 크로모포로서 0.32g(1.06mmole)의 4-(N-메틸-2-하이드록시메틸아미노)-4'-니트로 스틸벤과 0.56g(2.12mmole)의 트리페닐 포스핀과, 상기 실시예 1의 (가)에서 수독한 poly(6FDA-DAP) 0.5g(0.96mmole)을 넣고, 25mL의 THF 용매로 완전히 용해시켰다.

5분 후에, 이 반응용기에 5mL의 THF에 0.37g(2.12mmole)의 디에틸 아조디카 르복실레이트를 녹인 용액을 천천히 적하시켰다. 적하가 진행됨에 따라, 반응 혼합물이 점차로 고체화되었다. 이 반응 혼합물을 상돈에서 3시간 동안 교반하여 다시 투명한 용액으로 만들었다. 상온에서 23시간 동안 더 교반한 후, 반응 혼합물을 20~염산 10mL가 참가된 250mL의 메탄을 중에서 서서히 참전시켰다 얻어진 폴리머를 다시 THF에 용해시킨 후, 재차 2차염산 10mL가 참가된 250mL의 메탄을 중에서 서서히 참전시켰다. 얻어진 폴리머를 여과한 후, 속실렛 추출기로 24시간 동안 세척시킨 후, 100°C의 전공오븐에서 24시간동안 건조하여 본 발명의 광학 폴리머인 poly(GFDA-DAP-DANS)를 수득하였다.

(라) poly(ODPA-DAP)와 4-(N-메틸-2-하이드록사에틸아미노)-4'-나트로 스틸벤(DANS)과의 공유결합

크로모포로서, 디스퍼스 레드 1 대신에 4-(N-메틸-2-하이드록시에틸아미노)-4 -니트로 스틸벤을 사용한 것을 제외하고는, 상가 실시예 3의 (나)와 동일하게 실시하여 본 발명의 비선형 광학 폴리머인 poly(ODPA-DAP-DAPS)를 수득하였다.

[실시예 4]

본 발명의 폴리머를 이용한 광소자의 제조예

(가) poly(GFDA-DAP-DRI)을 이용한 광소자의 제조

상기 실시에 3의 (가)에서 수독한 poly(6FDA-DAP-DRI)을 20wt%가 되도록 C-부티로락톤(butyrolactone)에 용해시킨 후, 0.2Lm의 테프론 필터를 사용하여 여과하였다. 한편, 기존에 시판되는 폴리이미드를 사전에 금(Au)이 증착된 실리콘 기판 상에 주사한 후, 스핀코팅하며 광도파로의 하부 클래딩(cladding)총을 형성하였다. 이때, 하부 클래딩총의 두께는 스핀코팅시 회전수의 조정에 의해 조절되며, 그 총의 두께는 회전수에 반비례한다. 얻어진 하부 클래딩총을 250°C의 오븐 내에서 5시간 동안 방치하였다. 클래딩총 위에 코어(core)총을 형성하기 위하여, 여과에 의해 얻어진 상기한 poly(6FDA-DAP-DRI) 용액을 스핀코팅한 후, 100°C의 오븐에서 2시간 및 160°C의 오븐에서 2시간 동안 방치한 후, 얻어진 박막 형태의 코어총을 광표백(photobleaching)법을 사용하여 도파로의 촉면 구속(confinement)을 수행하였다. 제조된 코머총 위에 기존에 시판되는 폴리머로 상부 클래딩총을 형성하기 위하여 스핀 코팅하였다. 그후, 상부 전극을 형성하기 위하여, 박막위에 금을 진공증착하고, 최대의 전기광학효과를 얻기 위하여 극화(poling)시켰다. 이때, 극화는 150~250°C의 핫 플레이트(hot plate) 상에 실리콘 기판을 배치시키고, 실리콘 기판 상의 하부 전극과 고분자 박막 상의 상부 전극 사이에 Lm당 100~200V의 강한 직류전압을 기참으로써 미루어졌다. 극화 가 이루어진 후, 상부 전극을 통상적인 미세가공 기술을 이용하여 도파로를 따라 식각하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

(LL)poly(ODPA-DAP-DRI)을 이용한 광소자의 제조

비선형 광학 폴리머로서, poly(6FDA-DAP-DRI) 대신에 poly(0DPA-DAP-DRI)를 사용한 것 미외에는 상기 실사예 4의 (가)와 동일하게 실시하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

(다) poly(6FDA-DAP-DRI)를 이용한 광소자의 제조

비선형 광학 폴리머로서, poly(6FDA-DAP-DRI) 대신에 poly(0DPA-DAP-DRI)를 사용한 것 미외에는 상기 실사예 4의 (가)와 동일하게 실시하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

(라)poty(ODPA-DAP-DRI)를 이용한 광소자의 제조

비선형 광학 폴리머로서, poly(6DFA-DAP-DRI) 대신에 poly(6DPA-DAP-DRI)를 사용한 것 미외에는 상기 실시예 4의 (가)와 동일하게 실시하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

상기한 본 발명의 제조방법에 따라, 매우 큰 값의 전기광학계수를 지녀 전기광학특성이 매우 우수하고, 박막 특성이 우수하며 다층 박막의 형성이 용이하여 신뢰성을 중대시킬 수 있음은 물론, 열적 안정성이 극히 우수하며 250°C 이상의 온도에서도 열적으로 분해와 승화가 일머나지 않으며, 200°C 이상의 온도에 서도 쌍극자의 완화현상이 일머나지 않는 비선형 광학 폴리머를 얻을 수 있으며, 본 발명의 버선형 광학 폴리머를 사용하며 낮은 구동 전압에서도 구동가능한 동시에 광전송 손실이 매우 낮은 광소자를 제조할 수 있다.

(57) 경구의 범위

청구항 1

하기 일반식(1)로 표시되는 비선형 광학 플리이미드 :

상기 식에서 n은 유연기의 길이로서, 2 내지 10의 자연수이고; X는 C(CF₄)₂, C(CH₄)₂, C(CH₄)₂, Si(CH₄)₂, C(CH₄)₂, C(CH₄)₂, Si(CH₄)₂, C(CH₄)₂, C(CH₄)₂, Si(CH₄)₂, C(CH₄)₂, Si(CH₄)₂, C(CH₄)₂, Si(CH₄)₂, Si(CH₄)₂

청구항 2

하기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드:

$$+ \bigvee_{0}^{n} \bigvee_{0}^{x} \bigvee_{0}^{n} \bigvee_{0}^{Y} \bigvee_$$

상기식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하고; 및 Y는 C(CF,)z, C(CH,)z, C(CH,)z Si(CH,)z, CO, SOz, O 및 SDI다.

청구항 3

방향족 디언하이드라이드 유도체와 디아미노 페놀 디하이드로클로라이드 화합물을 열축증합반용시켜 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조하는 단계와, 상기한 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드의 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함하는 하기 일

반식(1)로 표시되는 비선형 광학 플리이미드의 제조방법:

상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하다.

청구함 4

방향쪽 디언하이드라이드 유도체와 디아미노 디페놀 디하이드로를로라이드 유도체를 열축증합반용시켜 디페놀릭 디하이드록시기를 지난 폴리이미드를 제조하는 단계와, 상기한 디페놀릭 디하이드록시기를 지난 폴리이미드의 주쇄에 크로모포화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함하는 하기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드의 제조방법 :

상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하고; 및 Y는 제2항 기재와 동일하다.

천그하다

실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 협성된 하부 클래딩총과, 상기한 하부 클래딩 총 상에 형성된 코어총과, 상기한 코어총상에 형성된 상부 클래딩총과, 상기한 상부 클래딩총 상에 형성 된 상부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어총으로는 하기 일반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 것을 특징으로 하는 광도파로형 광소자 :

상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하다.

원구한 B

실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 형성된 하부 클래딩총과, 상기한 하부 클래딩 총 상에 형성된 코어총과, 상기한 코어총상에 형성된 상부 클래딩총과, 상기한 상부 클래딩총 상에 형성 된 상부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어총으로는 하기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리미미드를 사용한 것을 특징으로 하는 광도파로형 광소자:

상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하고; 및, Y는 제 2항 기재와 동일하다.